

树脂浸渍裂解对气相硅反应渗透 C/SiC 的影响*

周 浩,张长瑞,曹英斌,周新贵

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘 要 粘胶基碳纤维毡经过 CVD 工艺进行沉积碳增密处理后,采用酚醛树脂浸渍—裂解对 C/C 素坯的密度进行调节,通过气相硅渗透反应工艺制备了 C/SiC 复合材料。研究了树脂浸渍—裂解对 C/C 素坯密度和气孔率的影响规律,分析了树脂裂解碳对 C/SiC 显微形貌和力学性能的影响。结果表明:随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,素坯密度增加,孔隙率降低;裂解碳含量为 27wt% 时,C/SiC 复合材料的强度和模量达到最大,分别为 231MPa 和 209GPa。通过控制裂解碳含量,可以实现对 C/SiC 复合材料力学性能和微观结构的裁剪。

关键词 气相硅;酚醛树脂;碳毡;孔隙率;力学性能

中图分类号 TB323 **文献标识码** A

Effects of Impregnation and Pyrolysis of Resin on the C/SiC Composites Fabricated by Reactive Infiltration of Gaseous Silicon

ZHOU Hao, ZHANG Chang-rui, CAO Ying-bin, ZHOU Xin-gui

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract C/SiC composites were manufactured by the process of reactive infiltration of gaseous silicon with carbon felt reinforced carbon green, which is made from viscose rayon-based carbon felt perform treated with CVD carbon and phenolic resin pyrolysis carbon. Effects of re-impregnation and pyrolysis cycles of resin on the density and porosities of green and the micrograph and mechanical properties of C/SiC were studied. The result indicates that with the increase of re-impregnation cycles the density of green, the porosities of green declines. The bending strength and modulus of C/SiC reach the maximal figures, respectively 231MPa and 209GPa when the pyrolysis carbon content of preform is set to 27wt%. The mechanical and microstructure properties of C/SiC can be tailored by controlling the pyrolysis carbon volume in the green.

Key words gaseous silicon; phenolic resin; carbon felt; porosity; mechanical properties

C/SiC 具有低密度、高比刚度、良好的热力学和化学稳定性以及较低的热变形系数,被广泛应用于制备高温结构材料和轻质反射镜坯体材料^[1-3]。采用气(液)相硅反应渗透工艺制备 C/SiC 具有烧结温度低、烧结时间短及易于制备大尺寸、复杂形状构件等特点^[4],因而这一工艺得到了广泛的应用。

气(液)相硅反应渗透工艺制备 C/SiC 一般以短切碳纤维或碳毡为原料,与酚醛树脂混合后,通过压模、固化、炭化和石墨化处理,经渗硅反应制备而成^[5]。然而,以短切纤维为原料制备的 C/SiC 存在纤维分散困难的问题^[6]。与短纤维相比,采用碳毡为原料制备 C/SiC 不需要复杂的预制件制备过程。同时碳毡具有价格低廉、来源广泛的优点,特别是当碳毡浸渍树脂后,室温下可对其进行机加工,从而进一步提高了制备复杂形状制品的能力,是目前制备 C/SiC 复合材料较佳的候选材料,因此,对以碳毡为原料制备 C/SiC 材料的研究显得尤为重要。

在 C/SiC 的制备过程中,素坯的制备是一个重要步骤,素坯密度的高低和气孔率的大小将会对 C/SiC 微观结构产生影响,进而影响最终制品的性能。因此,有必要对素坯的组成及其对 C/SiC 性能的影响进行深入的研究。

* 收稿日期:2006-02-16
基金项目:国家部委预研基金资助项目(41312011002)
作者简介:周浩(1976—),男,博士生。

1 实验方法与过程

1.1 原材料

粘胶基碳毡:外观为黑色、柔软毡体;单丝直径为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$;堆积密度为 $0.05 \text{g}/\text{cm}^3$;灰份为 $0.5\% \sim 1.0\%$;总比孔容为 $0.8 \sim 1.2 \text{ml}/\text{g}$ 。

1.2 C/SiC 的制备

将粘胶基碳毡置于等温反应室中,以 CH_4 为碳源,反应温度低于 1000°C ,利用均热 CVD 法增密,得到 C/C 预制体。将 C/C 预制体切割成 $35 \text{mm} \times 30 \text{mm} \times 5 \text{mm}$ 的小试样,放入真空浸渍罐,抽真空后加入酚醛树脂的乙醇溶液。浸渍样取出后在烘箱中固化,然后在管式裂解炉中裂解,裂解温度为 1100°C ,保温时间为 1h ,重复浸渍—裂解工艺,可以得到密度不同的 C/C 素坯。在高温真空炉中气相渗硅反应,反应温度 1600°C ,反应时间为 30min ,气相硅与 C/C 素坯反应后得到 C/SiC 材料。

1.3 性能测试和显微形貌表征

利用排水法测定素坯的密度和空隙率;采用三点弯曲法测定 C/SiC 的强度和模量。将试样切成厚为 $3 \text{mm} \times 4 \text{mm} \times 2 \text{mm}$ 的小方块,放入氢氟酸和硝酸(摩尔浓度比为 $3:1$)的混合溶液中浸泡腐蚀 48h ,通过测量前后样品的质量改变而确定游离硅在 C/SiC 中的质量含量。利用 SEM 对 C/C 预制体和 C/SiC 的显微形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 树脂浸渍—裂解对素坯密度和孔隙率的影响

粘胶基碳毡刚度和强度偏低,沉积和反应过程中受热膨胀将产生变形。因此首先必须对碳毡进行 CVD 沉积碳增密处理,经过处理的碳毡有较好的刚度,可以进行机加工,在气相硅渗透反应过程中无变形。然而 CVD 沉积碳工艺速度慢、效率低、制备周期长、成本高,因此在初期经过 CVD 增密对碳毡定型后,改用酚醛树脂浸渍裂解对素坯密度进行调节,可以有效缩短制备周期、降低成本。图 1 为素坯密度和孔隙率随浸渍—裂解循环次数变化的曲线图,可以看出,随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,素坯密度增加,孔隙率降低,且素坯密度增加的速度趋缓。通过对浸渍裂解过程中素坯密度变化的测量,可以计算出素坯中裂解碳的质量分数。经过 1、3、5 次浸渍—裂解循环后,素坯中裂解碳含量分别为: $10 \text{wt}\%$ 、 $27 \text{wt}\%$ 、 $36 \text{wt}\%$ 。

素坯密度的增加速度与浸渍效果和浸渍前素坯孔隙率有关。影响浸渍效果的因素很多,如浸渍剂的润湿性、粘度、残炭率的大小、浸渍压力、时间、加压的方法、产品的预热温度、浸渍罐的加热温度及真空度等。浸渍效率是衡量浸渍效果的有效参数,其计算公式可表示为:

$$y = \frac{\Delta m_{\text{实}}}{\Delta m} = \frac{\Delta m_{\text{实}}}{D \times V_{\text{孔}}} \quad (1)$$

式中 $\Delta m_{\text{实}}$ 是实际增重量,即浸渍裂解后样品质量的增加; D 是树脂溶于乙醇的密度,试验中测得为 $1.06 \text{g}/\text{cm}^3$; $V_{\text{孔}}$ 为孔隙的体积; Δm 为理论增重量。

根据公式(1)可算出酚醛树脂的浸渍效率(图 2)。值得注意的是,浸渍效率在第二次浸渍—裂解循环时达到最高值,此后,随着循环次数的增加,浸渍效率降低。这是由于第一次浸渍时,素坯密度很低,孔隙率很大,并且 CVD 碳沿纤维沉积,造成素坯孔径较大,树脂的乙醇溶液在固化过程中受重力作用而流出,造成浸渍效率降低。由于树脂固化后与孔壁粘接不强而自身粘接很强,因此,裂解过程中树脂与孔壁脱粘,自身收缩并占据素坯中的孔隙,经过一次浸渍—裂解循环后,素坯中的大孔减少,小孔增多,对浸渍液的毛细管作用力加强,树脂在固化过程中基本没有流出,这是第二次循环中浸渍效率高于第一次循环的原因。随着循环次数的增加,素坯中裂解碳含量增加,微孔增多,浸渍液在渗入素坯时的阻力增加,因此浸渍效率降低。浸渍—裂解循环次数的增加,使得素坯空隙率减少、浸渍效率降低,所以素坯

密度增加的速度趋缓。

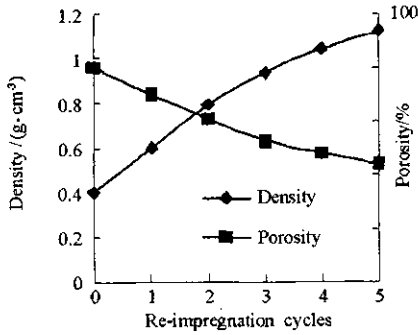


图1 浸渍—裂解次数对素坯密度和孔隙率的影响

Fig.1 Densities and porosities of green vs re-impregnation cycles

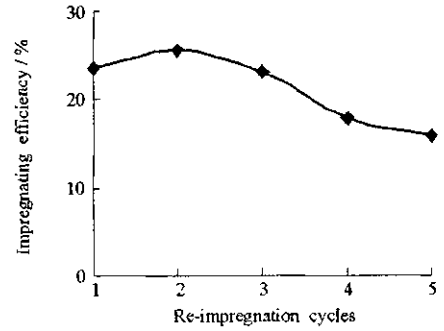


图2 浸渍—裂解次数对浸渍效率的影响

Fig.2 Impregnating efficiency vs re-impregnation cycles

2.2 树脂裂解碳对显微组织的影响

图3为经过3次浸渍—裂解循环后C/C素坯及气相渗硅得到的C/SiC试样腐蚀前后的XRD谱。C/SiC的组成主要为 β -SiC、残余碳和少量的残余硅。C/SiC腐蚀后的XRD谱中不含Si峰,说明利用氢氟酸和硝酸的混合溶液可以去掉C/SiC中的残余Si。

图4为经过不同浸渍—裂解循环化次数的素坯气相渗硅后得到的C/SiC腐蚀断面形貌。根据XRD结果,腐蚀后的C/SiC中只包含非晶态碳和结晶态SiC,素坯未浸渍树脂时,如图4(a)所示,气相硅在CVD沉积碳的表面发生化学反应生成SiC, SiC晶粒细小均匀,具有碳毡中碳纤维束一样的线状特征。

由于沉积碳密度较高,因此生成的SiC层非常致密,当致密SiC层形成后,阻碍了硅碳的进一步反应,使得气相硅必须扩散通过SiC层才能达到碳的表面并进行进一步的反应,而硅或碳在SiC中的扩散系数很低,因此生成的SiC很薄,只有 $10\mu\text{m}$

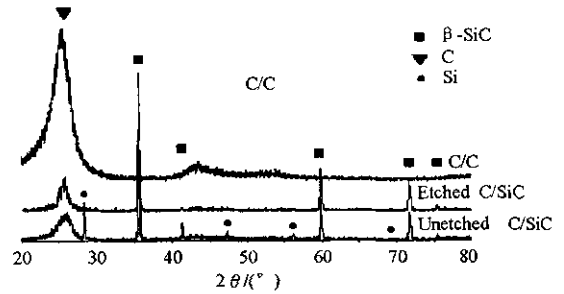


图3 C/C和腐蚀前后C/SiC试样的XRD分析谱

Fig.3 XRD patterns of samples of C/C and etched (unetched) C/SiC

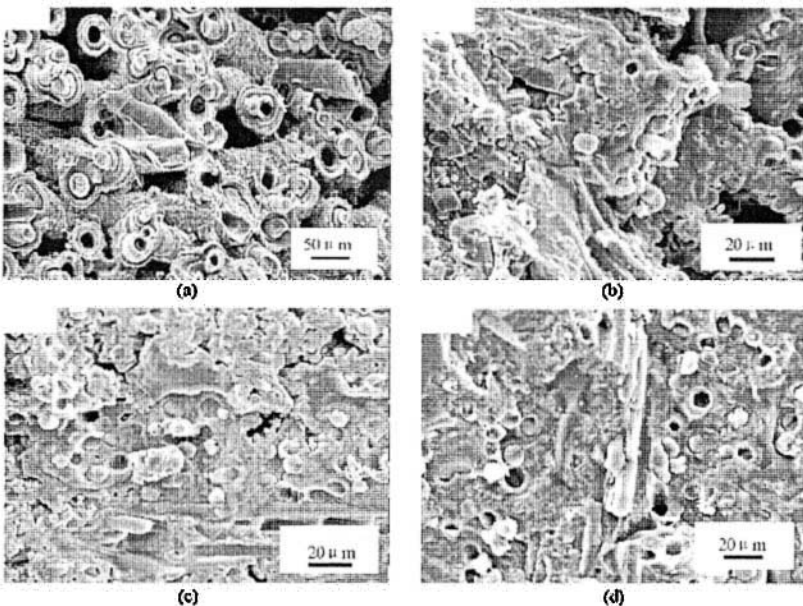


图4 浸渍—裂解次数为0(a)、1(b)、2(c)和3(d)次时C/SiC腐蚀断面形貌

Fig.4 Etched cross-section micrographs of C/SiC with (a), (b), (c) and (d) re-impregnation cycles

左右。由此得到的 C/SiC 材料中含大量的残余硅,残余硅经腐蚀后,留下较多气孔。

随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,素坯中裂解碳含量增加,由于裂解碳含有大量微孔,这些微孔为气相硅的渗入提供通道。当裂解碳含量较低时(图 4(b)),素坯中有足够的孔隙满足硅碳反应产生的体积膨胀,裂解碳可以反应完全,C/SiC 中 SiC 含量不断增加,残余硅含量减少,腐蚀后端口形貌图中气孔减少(图 4(c))。同时可以观察到随着 SiC 含量的增加, SiC 颗粒不断靠近并逐渐长大(图 4(d))。

从断口形貌可以看出,在复合材料破坏时,裂纹在纤维与基体界面处发生偏转、脱粘和分叉,有少量的纤维从基体中拔出,由于粘胶基碳纤维本身强度不够,因此纤维的拔出长度不够,对材料力学性能的增强不明显,这是导致材料整体力学性能不高的主要原因。

2.3 树脂裂解碳对 C/SiC 力学性能的影响

图 5 表明了浸渍—裂解次数对 C/SiC 强度和模量的影响。可以看出,随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,C/SiC 的强度和模量先增加后降低。

未浸渍树脂时,素坯中含有大量孔隙,硅碳反应产生的体积膨胀无法填满,因此 C/SiC 中 SiC 较少,导致大量残余硅的生成,材料力学性能不高;当裂解碳含量较低时,素坯中有足够的孔隙满足硅碳反应产生的体积膨胀,裂解碳可以反应完全,此时,随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,C/SiC 中 SiC 含量不断增加,强度和模量也有所提高,进一步提高裂解碳含量,素坯无法提供足够的孔隙以满足反应产生的体节膨胀,导致裂解碳不能完全反应,C/SiC 中 SiC 含量减少,残余碳增多,力学性能降低。在制备 C/SiC 复合材料时,必须选择合适的裂解碳含量。素坯中裂解碳含量低于 27wt% 时,C/SiC 强度和模量随裂解碳含量增加而提高;素坯中裂解碳含量高于 27wt% 时,C/SiC 强度和模量随裂解碳含量增加而降低;素坯中裂解碳含量为 27wt% 时,得到的 C/SiC 力学性能最佳,其强度和模量分别为 231MPa 和 209GPa。

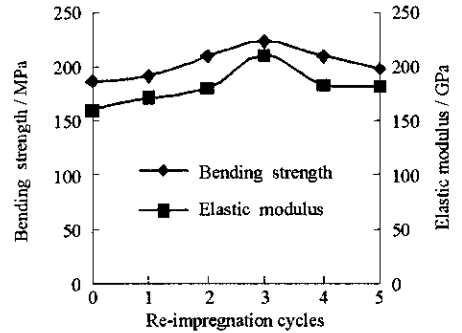


图 5 浸渍—裂解次数对 C/SiC 强度和模量的影响

Fig.5 Bending strength and elastic modulus of C/SiC vs re-impregnation cycles

3 结论

通过树脂浸渍—裂解对 C/C 素坯密度和气孔率的影响规律的研究和对 C/SiC 微观形貌的分析,可以得出如下结论:

(1) 随着树脂浸渍—裂解循环次数的增加,素坯密度增加,孔隙率降低,素坯密度增加的速度趋缓。

(2) 树脂裂解碳对 C/SiC 的组成和力学性能有很大影响,素坯中裂解碳含量低于 27wt% 时,C/SiC 强度和模量随裂解碳含量增加而提高;反之,C/SiC 强度和模量随裂解碳含量增加而降低;素坯中裂解碳含量为 27wt% 时,得到的 C/SiC 力学性能最佳。

参考文献:

- [1] Huang Q W, Ga J Q, Jin Z H. Research Developing of Reaction Bonded Silicon Carbide[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1999, 122: 49-54.
- [2] 张长瑞,等. SiC 及其复合材料轻型反射镜的研究进展[A]. 星载轻型高分辨光学遥感技术论文集[C], 2002, 11: 74-87.
- [3] Clause M, Pappenburg U W, Goudman A, et al. C/SiC High-precision Lightweight Components for Optomechanical Applications[J]. Proc. SPIE, 2000, 4198: 249-259.
- [4] Johnson J S, Growsky K. Rapid Fabrication of Lightweight Silicon Carbide Mirrors[J]. Proc. SPIE, 2002, 4771: 243-253.
- [5] Pappenburg U, Fang W. Optical and Optomechanical Ultra-lightweight C/SiC Mirrors[J]. Proc. SPIE, 1999, 3782: 141-156.
- [6] Ozaki T, Kume M. Pitch-based Carbon Fiber Reinforced SiC Composites for Space Optics[J]. Adv. Composite Mater., 2003, 12: 185-203.

